

03500.017666 CF 0 17666  
Appln. No.: 10/693,914 US /sum  
Filed: October 28, 2003  
Applicant: Takaharu Kondo, et al.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

70

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   3 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 7 7 8  
Application Number:

[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 4 7 7 8 ]

出   願   人      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 5 0 5 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 251173

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 9/08

【発明の名称】 酸化亜鉛膜及びそれを用いた光起電力素子

【請求項の数】 9

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 近藤 隆治

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 遠山 上

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 林 享

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 園田 雄一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 西元 智紀

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 岩田 益光

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 宮本 祐介

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 山田 聡

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 東川 誠

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100096828

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 渡辺 敬介

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100110870

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 山口 芳広

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【先の出願に基づく優先権主張】**

**【出願番号】** 特願2002-315996

**【出願日】** 平成14年10月30日

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 004938

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【包括委任状番号】** 0101029

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化亜鉛膜及びそれを用いた光起電力素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に形成された酸化亜鉛膜であって、該酸化亜鉛膜の表面に第 1 の面と第 2 の面が 1 の曲線で接する構成を有する凸部からなる構成物を複数有し、該構成物が有する該第 1 の面の平均傾斜角の大きさが 30 度以上 60 度以下の範囲にあり、該第 2 の面の平均傾斜角の大きさが 10 度以上 35 度以下の範囲にあるものが、前記複数の凸部の半分以上であることを特徴とする酸化亜鉛膜。

【請求項 2】 前記第 1 の面が曲面からなり、前記第 2 の面が概略平面からなることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化亜鉛膜。

【請求項 3】 前記第 2 の面が、酸化亜鉛の (002) 面であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化亜鉛膜。

【請求項 4】 前記第 1 の面の平均傾斜角が前記第 2 の面の平均傾斜角よりも大きい凸部が、前記複数の凸部の半分以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化亜鉛膜。

【請求項 5】 前記基体への前記第 1 の面の投影面積が、前記基体への前記第 2 の面の投影面積よりも小さい凸部が、前記複数の凸部の半分以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化亜鉛膜。

【請求項 6】 前記凸部からなる構成物を前記基体上に投影したとき、その投影図の形状の長径が 800 nm 以上 10  $\mu$ m 以下である構成物が、全体の 80 % 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化亜鉛膜。

【請求項 7】 前記酸化亜鉛膜の少なくとも一部を、水溶液からの電気化学的反応による電析法によって形成したことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化亜鉛膜。

【請求項 8】 前記酸化亜鉛膜が、スパッタ法で形成した第一の酸化亜鉛膜と、該第一の酸化亜鉛膜上に、水溶液からの電気化学的反応による電析法で形成した第二の酸化亜鉛膜による積層構成からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化亜鉛膜。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の酸化亜鉛膜上に半導体層を積層させて形成したことを特徴とする光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化亜鉛膜及びそれを用いた光起電力素子に係わる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンなどからなる光起電力素子は、長波長における収集効率を改善するために、裏面に反射層が利用されてきた。かかる反射層は、半導体材料のバンド端に近くにおいて吸収の小さくなる波長、即ち 8 0 0 n m から 1 2 0 0 n m で有効な反射特性を示すのが望ましい。この条件を十分に満たすのは、金・銀・銅・アルミニウムといった金属やそれらの合金などである。また、光閉じ込めとして知られる所定の波長範囲で光学的に透明な凸凹層を設けることも行なわれていて、一般的には前記金属層と半導体活性層の間に凸凹の透明導電性層を設けて、反射光を有効に利用して短絡電流密度  $J_{sc}$  を改善することが試みられている。さらに、前記透明導電性層は、シャントパスによる特性低下を防止する。極めて一般的にはこれらの層は、真空蒸着やスパッタといった方法にて成膜され、短絡電流密度の改善を示している。

【0 0 0 3】

例えば、非特許文献 1、2 では、銀原子から構成される反射層についての反射率とテクスチャー構造について検討されている。これらの例においては、反射層を基板温度を変えた銀の二層堆積とすることで有効な凸凹を形成し、これによって酸化亜鉛膜とのコンビネーションにて、光閉じ込め効果による短絡電流の増大を達成したとしている。

【0 0 0 4】

特許文献 1 では、亜鉛イオン  $0.001 \text{ mol/l} \sim 0.5 \text{ mol/l}$ 、及び硝酸イオン  $0.001 \text{ mol/l} \sim 0.5 \text{ mol/l}$  を含有する水溶液からなる

酸化亜鉛膜作製用電解液を用いて作製した酸化亜鉛膜は、膜厚及び組成が均一で、光学的透明性に優れた酸化亜鉛膜が形成されたことが開示されている。

#### 【0 0 0 5】

また、特許文献 2 では、基体上にスパッタ法により第 1 の酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン及び炭水化物を含有してなる水溶液に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより第 2 の酸化亜鉛薄膜を前記第 1 の酸化亜鉛薄膜上に形成する工程とを有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法では、安価で実施することが可能であり、膜の異常成長が抑制でき、基板密着性に優れた酸化亜鉛薄膜の形成が可能であることが開示されている。

#### 【0 0 0 6】

さらに、特許文献 3 では、導電性基体と対向電極とを少なくとも硝酸イオンと亜鉛イオンとを含有する水溶液に浸漬し、該導電性基体と対向電極との間に通電することにより、該導電性基体上に酸化亜鉛膜を形成する酸化亜鉛膜の形成方法において、前記水溶液として、s p 2 混成軌道を有する複数の炭素にカルボキシル基が結合した多価カルボン酸又はそのエステルを含有する水溶液を用いて形成した酸化亜鉛膜は、光閉じ込め効果の高いテクスチャー形状を有することが開示されている。

#### 【0 0 0 7】

##### 【特許文献 1】

特許第 3 2 7 3 2 9 4 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 1 0 - 1 4 0 3 7 3 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 1 6 7 6 9 5 号公報

##### 【非特許文献 1】

「2 9 p - M F - 2 2 ステンレス基板上の a - S i G e 太陽電池における光閉じ込め効果」(1 9 9 0 年秋季) 第 5 1 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 p 7 4 7

## 【非特許文献 2】

" P-I A-15 a-SiC/a-Si/a-SiGe Multi-Bandgap Stacked Solar Cells With Bandgap Profiling," Sannomiya et al., Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan, p381, 1990

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

前述のように、すでに開示された光閉じ込め層は、優れた光変換特性を有するものである。

## 【0009】

しかしながら、前記非特許文献 1 及び 2 では、酸化亜鉛膜を抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スputタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法などによってのみ形成されており、ターゲット材料などの作成工賃が高いこと、真空装置の償却費の大きいこと、材料の利用効率が低いことが、これらの技術を用いる光起電力素子のコストを極めて高いものとし、太陽電池を産業的に応用しようとする上で大きなバリアとなっている。また、傾斜角の大きさを制御することも困難であった。

## 【0010】

前記特許文献 1 では、膜厚および組成が均一で光学的特性の優れた酸化亜鉛膜の作成に関する技術が開示されているが、テクスチャー構造を備えた酸化亜鉛膜の作成に関しては触れられておらず、例えば、表面に酸化亜鉛膜を備えた基板上に、半導体膜を積層させて形成した光起電力素子において、酸化亜鉛膜として膜厚の均一なものを使用した場合には、光閉じ込め効果が十分に発揮されず、光電変換特性、特に短絡電流を増加させる効果は不十分である。

## 【0011】

また、前記亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からの電解によって形成された酸化亜鉛薄膜は、特に、電流密度を上昇させたり、溶液の濃度を上げたりする条件下で形成した場合には、堆積上にミクロンオーダーを越えるような針



状や球状や樹脂状などの形状をした異常成長が生成しやすく、この酸化亜鉛薄膜を光起電力素子の一部として用いた場合には、これらの異常成長が光起電力素子のシャントパスを誘発する原因となると考えられる。さらに、前記亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からの電解によって形成された酸化亜鉛薄膜は、酸化亜鉛結晶粒の大きさにばらつきが生じやすく、大面積化したときの均一性に問題があった。さらに、前記亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からの電解によって形成された酸化亜鉛薄膜は、基体上への密着性が抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スputタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などによって形成されたものに対して劣るといった問題点があった。

#### 【0012】

前記特許文献2や3で開示された技術は、光閉じ込め効果に優れた形状を有し、異常成長を低減し、均一性を向上させたもので、光起電力素子の基板としては優れた特性をもつものであるが、さらに高い光起電力素子の特性を得るためには、さらなる光閉じ込め効果をもった基板が必要であること、また、基板形成後の後工程での基板の変形、切断などを行ったときにさらなる高い耐久性が必要であること、及び実使用条件下での耐環境性についてもさらなる向上が必要であるという課題があった。

#### 【0013】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、従来の方法に比べさらなる優れた特性・耐久性をもつ酸化亜鉛膜を安価に形成することができ、これを光起電力素子に組み入れることにより、効率の高い素子を安価に供給することを目的とする。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、基体上に形成された酸化亜鉛膜であって、該酸化亜鉛膜は表面に第1の面と第2の面が1の曲線で接する構成を有する凸部からなる構成物を複数有し、該構成物が有する該第1の面の平均傾斜角の大きさが30度以上60度以下の範囲にあり、該第2の面の平均傾斜角の大きさが10度以上35度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上であることを特徴とする酸化亜鉛膜

、及び、前記酸化亜鉛膜上に半導体層を積層させて形成した光起電力素子を提供する。

#### 【0015】

上記本発明においては、前記第1の面が曲面からなり、前記第2の面が概略平面からなることが好ましく、前記第2の面が、酸化亜鉛の(002)面であることが好ましい。また、本発明においては、前記第1の面の平均傾斜角が前記第2の面の平均傾斜角よりも大きい凸部が、前記複数の凸部の半分以上であること、前記基体への前記第1の面の投影面積が、前記基体への前記第2の面の投影面積よりも小さい凸部が、前記複数の凸部の半分以上であること、前記凸部からなる構成物を、前記基体上に投影したとき、その投影図の形状の長径が、800nm以上10 $\mu$ m以下である構成物が、全体の80%以上であることが好ましい。さらに本発明においては、前記酸化亜鉛膜の少なくとも一部を、水溶液からの電気化学的反応による電析法によって形成したことが好ましい。前記酸化亜鉛膜が、スパッタ法で形成した第一の酸化亜鉛膜と、該第一の酸化亜鉛膜上に、水溶液からの電気化学的反応による電析法で形成した第二の酸化亜鉛膜による積層構成からなることが好ましい。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

前述した課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明者は、基体上に形成された酸化亜鉛膜であって、該酸化亜鉛膜は表面に第1の面と第2の面が1の曲線で接する構成を有する凸部からなる構成物を複数有し、該構成物が有する該第1の面の平均傾斜角の大きさが30度以上60度以下の範囲にあり、該第2の面の平均傾斜角の大きさが10度以上35度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上であることを特徴とする酸化亜鉛膜は、従来知られていた凹凸構造よりも光閉じ込め効果に優れた形状であり、基板形成後の後工程での基板の変形、切断などを行ったときにさらなる高い耐久性をもち、及び実使用条件下での耐環境性が高いことを見出した。

#### 【0017】

一方、先に示した先行技術に開示されている水溶液からの電解によって形成さ

れた電析法による酸化亜鉛膜も、条件によっては本発明と類似した表面形状を取り得る。しかし、本発明者らの知見によれば、単に形状が類似しているだけでは、特に光起電力素子の構成要素として、光閉じ込め効果を十分に発現するためには、必ずしも最適とはいえない。すなわち、各面の傾斜角及びその存在割合まで含めて、特定の範囲に制御することにより、特性がより一層向上することが、本発明の本質であるといえる。

#### 【0018】

以下で本発明の特徴が及ぼす作用について説明する。

#### 【0019】

基体上に形成した酸化亜鉛膜を、光閉じ込め効果の優れた構造にするためには、その表面形状を凹凸構造とすることが好ましいものである。ここで、光閉じ込め効果をより優れたものとするためには、酸化亜鉛表面の平均傾斜角を相対的に大きくすることが、反射する光の光路長を伸ばすことができるために、光学的に有利である。

#### 【0020】

ここで、平均傾斜角の概念を図7により説明すると、まず、最小単位となるサンプリング長を単位格子長の間隔である50nmとし、基板の表面の決められた $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ の領域に二次元的に格子点を配置し（図7の●印）、各格子点の基準レベルからの標高を、原子間力顕微鏡などの手段を用いて測定する。基準レベルは、標高を算出するための仮想水平面で、基板を水平な台上に置いた時の当該台表面に相当する仮想面である。次に、上記サンプリング長を一辺とする直角二等辺三角形を、表面内に順次作成する。該直角二等辺三角形の頂点に相当する格子点の高さ位置から、各直角二等辺三角形の面の傾斜角を求め、範囲内で定義されるすべての直角二等辺三角形の平均値を、そのサンプリング長における平均傾斜角と定義する。

#### 【0021】

ここで、面内の平均傾斜角が同じ構成である例として、各領域の傾斜角の大きさが均一である場合と、ばらつきがある場合とでは、各領域の傾斜角の大きさが均一であるよりも、相対的にばらつきがあり、特に各面の傾斜角及びその存在割

合まで含めて、特定の範囲に制御することにより、酸化亜鉛層の上位層である光起電力素子での光の吸収量が高まるという事実を本発明者は見出した。この詳細な理由は不明であるが、この構成とすることより、酸化亜鉛膜から上位層へ反射する光の光路長をより伸ばす効果があるものと推察され、好ましいものである。特に一つの凸部からなる構成物に、傾斜角の大きな部分と、傾斜角の小さな部分が含まれている構成は、傾斜角の大きな領域と、傾斜角の小さな領域が、面内で均一に分散するように存在することになるため、より光閉じ込めの効果を発揮させることになるものと推測している。

#### 【 0 0 2 2 】

ただし、傾斜角が大きすぎる領域では、表面形状のなかに、鋭利な凸部や凹部といった特異領域が形成される。この場合は、酸化亜鉛膜上に上位膜を形成する際に、前記特異領域近傍において、異常成長の発生や、膜形成が行われない領域となりやすく、前記上位膜の膜特性の低下を引き起こし、また、形成初期あるいは実使用条件下での使用過程において、クラックの発生や応力集中領域の発生を誘発し、耐環境性上問題を生じていた。また、基板の変形、切断時に膜はがれがしやすいという問題が生じていた。また、傾斜角が小さすぎる領域では、光閉じ込めの効果に乏しかった。

#### 【 0 0 2 3 】

また、凹凸形状を、曲面と平面を組み合わせた構成においては、基板形成後に熱履歴の変化や、高湿度環境下の工程を経たあとでも、基板歪みの発生が抑制されたり、酸化亜鉛の上位層との膜剥がれが抑制される効果が発現される。この現象が起こる理由についての詳細な理由は不明であるが、本発明者らは、曲面と平面を組み合わせた構成は外部応力を吸収しやすい構造となっている、表面の凹凸形状の鋭角な変化を曲面部で緩やかにすることができる、上位層との接合面の傾きを変化させる構成が密着性を高めている、などの効果により、本発明の構成をもつことにより、凹凸形状を発達させつつ、耐環境性に優れた特性を両立させることができるものと推測している。

#### 【 0 0 2 4 】

以上の事情を鑑み、基体上に形成された酸化亜鉛膜であって、該酸化亜鉛膜は

表面に第1の面と第2の面が1の曲線で接する構成を有する凸部からなる構成物を複数有し、該構成物が有する該第1の面の平均傾斜角の大きさが30度以上60度以下の範囲にあり、該第2の面の平均傾斜角の大きさが10度以上35度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上である構成とすることにより、光閉じ込め効果をより優れたものとするとともに、上記の問題点を抑制することを両立させることができる。

#### 【0025】

なお、本発明において、前記第1の面と第2の面が1の曲線で接する構成を有する凸部とは、具体的には、曲線状の稜線の左右に斜面を有する凸部からなる構成物で、曲線状の稜線は弧状の稜線であることが好ましい。また、この凸部からなる構成物とは、単独の凸部、複数の凸部の結合物又は凸部同志の交差物をいう。

#### 【0026】

本発明における第1の面と第2の面は、該略平面でも曲面でもよいが、曲面と平面を組み合わせた構成においては、基板形成後に熱履歴の変化や、高湿度環境下の工程を経たあとでも、基板歪みの発生が抑制されたり、酸化亜鉛の上位層との膜剥がれが抑制される効果が発現されることから、第1の面が曲面からなり、第2の面が概略平面からなることが好ましい。

#### 【0027】

特に上記概略平面からなる第2の面が、酸化亜鉛の(002)面であると、面内のクラックの発生が抑制されるために好ましいものである。その詳細な理由は不明であるが、酸化亜鉛は(002)面が面内の原子密度が最も大きな面で表面自由エネルギーが小さいため、平均傾斜角が小さく、第1の面に比してより広い面積を表面にあわらしやすい前記第2の面が、(002)面であることが、上位層との密着性の強化にも寄与しているものと本発明者らは推測している。

#### 【0028】

前記酸化亜鉛上にシリコン系半導体層を積層させた光起電力素子においては、半導体材料のバンド端に近く、その吸収の小さくなる波長、即ち800nmから1200nmで有効な反射特性を示すのが望ましい。ここで、前記凸部からなる

構成物の大きさが、反射すべき光の波長に比べて微細なものでは、凹凸形状であることの効果が十分に発現されない、逆に大きくなりすぎると乱反射の効果が小さくなったり、素子としての特性が低下してしまうという問題点が生じる。例えば、上位層を光起電力素子とした場合に、酸化亜鉛膜の凸部からなる構成物の大きさがその直上に形成される半導体層の膜厚に比べて相対的に大きくなりすぎるにより、光起電力素子の開放電圧の値が小さくなってしまう。これは、実質的な n 型半導体層および／または p 型半導体層の膜厚の確保ができなくなるためではないかと思われるが、このような特性低下の問題点が発生する。ここで、酸化亜鉛膜の凹凸形状を、基体上に投影したとき、その投影図の形状の長径が、800 nm 以上 10  $\mu$  m 以下である構成物が、全体の 80 % 以上である構成にすることにより、光閉じ込め効果を大きく発現しつつ、上記の問題点を発生させないことを両立させることができるために好ましいものである。

#### 【0029】

基体上に形成された酸化亜鉛膜であって、該酸化亜鉛膜は表面に第 1 の面と第 2 の面が 1 の曲線で接する構成を有する凸部からなる構成物を複数有し、該構成物が有する該第 1 の面の平均傾斜角の大きさが 30 度以上 60 度以下の範囲にあり、該第 2 の面の平均傾斜角の大きさが 10 度以上 35 度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上であることを特徴とする酸化亜鉛膜の形成方法としては、少なくともその一部を水溶液からの電気化学的反應による電析法によって行うことにより、スパッタ法などの他の形成方法によって行った場合と比べて形状の制御が、形成後に加工するなどの手段をとることなく、可能である点から好ましいものである。特に、酸化亜鉛膜の表面層を電析法で行うことは好ましいものである。さらにスパッタ法では必要となる、高価な酸化物ターゲットや真空装置が電析法では不要であり、材料も製造装置も低コストで作成することが可能であるため、少なくとも一部の酸化亜鉛を電析法で形成することは、コストの面からも有利である。

#### 【0030】

酸化亜鉛膜の下部層との組み合わせによっては、酸化亜鉛膜と下部層との密着性をより強化する必要がある場合、あるいは下部層上に電析法では酸化亜鉛の成

長核の形成が難しい場合など、下部層上に直接電析法で酸化亜鉛膜の形成をすることが困難である場合には、前記酸化亜鉛膜を、第一の酸化亜鉛膜をスパッタ法でまず形成し、該第一の酸化亜鉛膜上に、水溶液からの電気化学的反応による電析法で第二の酸化亜鉛膜を積層する層構成とすることは、好ましいものである。

#### 【0031】

以下、本発明を具体的に説明する。

#### 【0032】

まず、本発明の光起電力素子の構成要素について説明する。

#### 【0033】

図1、図2は本発明の基板及び光起電力素子の一例を示す模式的な断面図である。図中101は基板、102は半導体層で、102-1はn型半導体層、102-2はi型半導体層、102-3はp型半導体層、103は透明導電層、104は集電電極である。また、101-1は基体、101-2は反射層、101-3は酸化亜鉛膜で、101-3Aは第一の酸化亜鉛膜、101-3Bは第二の酸化亜鉛膜ある。これらは基板101の構成部材であり、反射層101-2は必要に応じて形成する。

#### 【0034】

(基体101-1)

基体101-1としては、金属、樹脂、ガラス、セラミックス、半導体バルク等からなる板状部材やシート状部材が好適に用いられる。その表面には微細な凸凹を有していてもよい。透明材料で基体101-1を構成し、基体101-1側から光が入射する構成としてもよい。また、基体101-1を長尺の形状とすることによってロール・ツー・ロール法を用いた連続成膜を行うことができる。特にステンレス、ポリイミド等の可撓性を有する材料は基体101-1の材料として好適である。

#### 【0035】

(反射層101-2)

反射層101-2は、電極としての役割と、到達した光を反射して半導体層102で再利用させる役割とを有する。その材料としては、Al、Cu、Ag、A

u、CuMg、AlSiやこれらの合金を好適に用いることができる。また反射層101-2をNi、Cr、Tiなどの遷移金属との積層構造とすることも好適に用いることができる。基体101-1と反射層101-2の密着性をより向上させる効果が期待できる。反射層101-2の形成方法としては、蒸着、スパッタ、電析、印刷等の方法が好適である。反射層101-2は、その表面に凸凹を有することが好ましい。それにより反射光の半導体層102内での光路長を伸ばし、短絡電流を増大させることができる。

#### 【0036】

(酸化亜鉛膜101-3)

酸化亜鉛膜101-3は、入射光及び反射光の乱反射を増大し、半導体層102内での光路長を伸ばす役割を有する。また、反射層101-2の元素が半導体層102へ拡散あるいはマイグレーションを起こし、光起電力素子がシャントすることを防止する役割を有する。さらに、適度な抵抗をもつことにより、半導体層102のピンホール等の欠陥によるショートを防止する役割を有する。酸化亜鉛膜101-3は、その表面に凸凹を有していることが望ましく、その形状は、表面に第1の面と第2の面が1の曲線で接する構成を有する凸部からなる構成物を複数有し、該構成物が有する該第1の面の平均傾斜角の大きさが30度以上60度以下の範囲にあり、該第2の面の平均傾斜角の大きさが10度以上35度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上であることが好ましいものである。

#### 【0037】

上述した形状を形成するためには、前記酸化亜鉛膜101-3の少なくとも一部を、水溶液からの電気化学的反応による電析法によって形成するのが、表面形状の制御を、形成後に加工するなどの手段をとることなく、可能である点から好ましいものである。

#### 【0038】

電析法によって酸化亜鉛膜101-3を形成する条件は、耐腐食性容器内に、硝酸イオン、亜鉛イオンを含んだ水溶液を用いるのが好ましい。硝酸イオン、亜鉛イオンの濃度は、0.002mol/lから2.0mol/lの範囲にあるの



が望ましく、 $0.01\text{ mol/l}$  から  $1.0\text{ mol/l}$  の範囲にあるのがより望ましく、 $0.1\text{ mol/l}$  から  $0.5\text{ mol/l}$  の範囲にあるのがさらに望ましい。硝酸イオン、亜鉛イオンの供給源としては特に限定するものではなく、両方のイオンの供給源である硝酸亜鉛でもよいし、硝酸イオンの供給源である硝酸アンモニウムなどの水溶性の硝酸塩と、亜鉛イオンの供給源である硫酸亜鉛などの亜鉛塩の混合物であってもよい。

#### 【0039】

さらに、水溶液に、異常成長を抑制したり密着性を向上させるために、サッカロースやデキストリンなどの炭水化物を加えることも好ましいものである。ただし過剰の炭水化物は、酸化亜鉛のC軸配向に特定する働きが強まり、表面形状を平坦化させるため好ましくない。以上のことから、水溶液中の炭水化物の量は炭水化物の種類にもよるが、概ね、サッカロースの場合には、 $1\text{ g/l}$  から  $500\text{ g/l}$ 、さらに好ましくは  $3\text{ g/l}$  から  $100\text{ g/l}$  が好ましい範囲としてあげられ、デキストリンの場合には、 $0.01\text{ g/l}$  から  $10\text{ g/l}$ 、さらに好ましくは、 $0.025\text{ g/l}$  から  $1\text{ g/l}$  が好ましい範囲としてあげられる。

#### 【0040】

また、詳細な効果やその機構については不明であるが、水溶液に、前記構成物の凹凸形状の大きさを制御したり、前記構成物の傾斜角を制御したりする目的のために、 $sp^2$  混成軌道を有する複数の炭素にカルボキシル基が結合した多価カルボン酸またはそのエステルを導入することが好ましい。 $sp^2$  混成軌道を有する複数の炭素にカルボキシル基が結合した多価カルボン酸又はそのエステルとしては、 $-C=C-$  基を有しこれらの炭素それぞれにカルボキシル基又はエステル基が結合したものや、芳香環（ベンゼン環や複素芳香環など）中の複数の炭素にカルボキシル基が結合したものが挙げられる。より具体的には、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、ナフタル酸あるいはこれらのエステルなどが挙げられる。ただし過剰の多価カルボン酸は、酸化亜鉛膜の凹凸形状を微小化させる働きがあるため好ましくない。以上のことから、これらの多価カルボン酸の濃度は、 $0.5\text{ }\mu\text{mol/l}$  ～  $500\text{ }\mu\text{mol/l}$  とすることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{mol/l}$  ～  $300\text{ }\mu\text{mol/l}$  とすることがさらに好ましい。

## 【0041】

電析法により酸化亜鉛膜 101-3 を堆積する場合には、前記の水溶液中に酸化亜鉛膜 101-3 を堆積する基体 101-1 を陰極にし、亜鉛、白金、炭素などを陽極とするのが好ましい。陽極と陰極間に流す電流値の範囲としては、好ましくは  $0.1 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは  $1 \text{ mA/cm}^2 \sim 30 \text{ mA/cm}^2$ 、最適には  $4 \text{ mA/cm}^2 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$  があげられる。

## 【0042】

電析法を用いて酸化亜鉛膜 101-3 を形成する場合には、水溶液中の硝酸イオン、亜鉛イオンの濃度、水溶液の温度、水溶液の pH、水溶液の攪拌方法、炭水化物や多価カルボン酸などの添加物を制御することによって、形成される酸化亜鉛の形状や配向性の制御が可能となるが、酸化亜鉛膜 101-3 の表面形状は、上述した電析法の条件に加え、基体 101-1 の材質、表面形状、反射層 101-2 の有無、反射層 101-2 の材質、反射層 101-2 の表面形状などの影響も受ける。さらに、酸化亜鉛膜 101-3 を、スパッタ法で形成した第一の酸化亜鉛膜 101-3 A 上に第二の酸化亜鉛膜 101-3 B を水溶液からの電気化学的反応による電析法で形成した積層構成とした場合には、スパッタ法による第一の酸化亜鉛膜 101-3 A の表面形状や膜厚などによっても、電析法による第二の酸化亜鉛膜 101-3 B の表面形状は影響を受ける。そこで、本発明の形状を形成するためには、それぞれの形態にあわせて、本発明の形状となるように、上述の範囲の中から適宜範囲を求めて実施すればよい。例えば、上記パラメータを適宜制御したサンプルを作成し、原子間力顕微鏡等で表面観察をして表面形状を確認し、最適パラメータを調整するようにして実施することなどが考えられる。

## 【0043】

スパッタ法によって第一の酸化亜鉛膜 101-3 A を形成する条件は、方法やガスの種類と流量、内圧、投入電力、成膜速度、基板温度等が大きく影響を及ぼす。例えば DC マグネトロンスパッタ法で、酸化亜鉛ターゲットを用いて第一の酸化亜鉛膜 101-3 A を形成する場合には、ガスの種類としては Ar、Ne、Kr、Xe、Hg、O<sub>2</sub> などがあげられ、流量は、装置の大きさと排気速度によ

って異なるが、例えば成膜空間の容積が20リットルの場合、 $1\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal) から $100\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal) が好ましい。また成膜時の内圧は10mPaから10Paが好ましい。投入電力は、ターゲットの大きさにもよるが、10Wから10KWが好ましい。また基板温度は、成膜速度によって好適な範囲が異なるが、70℃から450℃であることが好ましい。

#### 【0044】

(基板101)

以上の方法により、基体101-1上に必要に応じて、反射層101-2、酸化亜鉛膜101-3を積層して基板101を形成する。また、素子の集積化を容易にするために、基板101に絶縁層を設けてもよい。

#### 【0045】

(半導体層102)

半導体層102にシリコン系薄膜を用いた場合の主たる材料としては、非晶質相あるいは結晶相、さらにはこれらの混相系が用いられる。Siに代えて、SiとC又はGeとの合金を用いても構わない。半導体層102には、同時に、水素及び／又はハロゲン原子が含有される。その好ましい含有量は0.1～40原子%である。さらに半導体層102は、酸素、窒素などを含有してもよい。半導体層102をp型半導体層とするにはIII属元素、n型半導体層とするにはV属元素を含有する。p型層及びn型層の電気特性としては、活性化エネルギーが0.2eV以下のものが好ましく、0.1eV以下のものが最適である。また比抵抗としては $100\Omega\text{ cm}$ 以下が好ましく、 $1\Omega\text{ cm}$ 以下が最適である。

#### 【0046】

スタックセル (pin接合を複数有する光起電力素子) の場合、光入射側に近いpin接合のi型半導体層102-2はバンドギャップが広く、遠いpin接合になるに随いバンドギャップが狭くなるのが好ましい。また、i型半導体層102-2内部ではその膜厚方向の中心よりもp型半導体層102-3寄りにバンドギャップの極小値があるのが好ましい。光入射側のドーパ層 (p型半導体層102-3もしくはn型半導体層102-1) は光吸収の少ない結晶性の半導体か、又はバンドギャップの広い半導体が適している。

## 【0047】

p i n接合を2組積層したスタックセルの例としては、i型シリコン系半導体層の組み合わせとして、光入射側から（アモルファス半導体層、結晶相を含む半導体層）、（結晶相を含む半導体層、結晶相を含む半導体層）、（アモルファス半導体層、アモルファス半導体層）となるものがあげられる。また、p i n接合を3組積層した光起電力素子の例としては、i型シリコン系半導体層の組み合わせとして、光入射側から（アモルファス半導体層、アモルファス半導体層、結晶相を含む半導体層）、（アモルファス、結晶相を含む半導体層、結晶相を含む半導体層）、（結晶相を含む半導体層、結晶相を含む半導体層、結晶相を含む半導体層）となるものがあげられる。i型半導体層としては光（630nm）の吸収係数（ $\alpha$ ）が $5000\text{ cm}^{-1}$ 以上、ソーラーシミュレーター（AM1.5、 $100\text{ mW/cm}^2$ ）による擬似太陽光照射化の光伝導度（ $\sigma_p$ ）が $10 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 以上、暗伝導度（ $\sigma_d$ ）が $10 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ 以下、コンスタントフォトリントメソッド（CPM）によるアーバックエナジーが55meV以下であるのが好ましい。i型半導体層としては、わずかにp型、n型になっているものでも使用することができる。

## 【0048】

（半導体層102の形成方法）

上述の半導体層102を形成するには、高周波プラズマCVD法が適している。以下、高周波プラズマCVD法によって半導体層102を形成する手順の好適な例を示す。

## 【0049】

減圧状態にできる堆積室（真空チャンバー）内を所定の堆積圧力に減圧する。

## 【0050】

堆積室内に原料ガス、希釈ガス等の材料ガスを導入し、堆積室内を真空ポンプによって排気しつつ、堆積室内を所定の堆積圧力に設定する。

## 【0051】

基板101をヒーターによって所定の温度に設定する。

## 【0052】

高周波電源によって発振された高周波を前記堆積室に導入する。前記堆積室への導入方法は、高周波を導波管によって導き、アルミナセラミックスなどの誘電体窓を介して堆積室内に導入したり、高周波を同軸ケーブルによって導き、金属電極を介して堆積室内に導入したりする方法がある。

#### 【0053】

堆積室内にプラズマを生起させて原料ガスを分解し、堆積室内に配置された基板101上に堆積膜を形成する。この手順を必要に応じて複数回繰り返して半導体層102を形成する。

#### 【0054】

半導体層102の形成条件としては、堆積室内の基板温度は100～450℃、圧力は50mPa～1500Pa、高周波パワーは0.001～1W/cm<sup>3</sup>が好適な条件としてあげられる。

#### 【0055】

半導体層102の形成に適した原料ガスとしては、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub>等のシリコン原子を含有したガス化しうる化合物があげられる。合金系にする場合にはさらに、GeH<sub>4</sub>やCH<sub>4</sub>などのようにGeやCを含有したガス化しうる化合物を原料ガスに添加することが望ましい。原料ガスは、希釈ガスで希釈して堆積室内に導入することが望ましい。希釈ガスとしては、H<sub>2</sub>やHeなどがあげられる。さらに窒素、酸素等を含有したガス化しうる化合物を原料ガス乃至希釈ガスとして添加してもよい。半導体層102をp型層とするためのドーパントガスとしてはB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、BF<sub>3</sub>等が用いられる。また、半導体層102をn型層とするためのドーパントガスとしては、PH<sub>3</sub>、PF<sub>3</sub>等が用いられる。結晶相の薄膜や、SiC等の光吸収が少ないかバンドギャップの広い層を堆積する場合には、原料ガスに対する希釈ガスの割合を増やし、比較的高いパワーの高周波を導入するのが好ましい。

#### 【0056】

##### (透明導電層103)

透明導電層103は、光入射側の電極であるとともに、その膜厚を適当に設定することにより反射防止膜の役割をかねることができる。透明導電層103は、

半導体層 102 の吸収可能な波長領域において高い透過率を有することと、抵抗率が低いことが要求される。好ましくは 550 nm における透過率が 80 % 以上、より好ましくは 85 % 以上であることが望ましい透明導電層 103 の材料としては、ITO、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を好適に用いることができる。その形成方法としては、蒸着、CVD、スプレー、スピノン、浸漬などの方法が好適である。これらの材料に導電率を変化させる物質を添加してもよい。

#### 【0057】

(集電電極 104)

集電電極 104 は集電効率を向上するために透明導電層 103 上に設けられる。その形成方法として、マスクを用いてスパッタによって電極パターンの金属を形成する方法や、導電性ペーストあるいは半田ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などが好適である。

#### 【0058】

なお、必要に応じて光起電力素子の両面に保護層を形成することがある。同時に光起電力素子の裏面（光入射側と反射側）などに鋼板等の補強材を併用してもよい。

#### 【0059】

##### 【実施例】

以下の実施例では、光起電力素子として太陽電池を例に挙げて本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の内容をなんら限定するものではない。

#### 【0060】

(実施例 1、比較例 1)

まず、ステンレス (SUS430-BA) からなる帯状の基体 101-1 (幅 40 cm、長さ 200 m、厚さ 0.125 mm) を十分に脱脂、洗浄し、図 3 の堆積膜形成装置 301 を用いて、Ag からなる反射層 101-2、ZnO からなる第一の酸化亜鉛層 101-3A、ZnO からなる第二の酸化亜鉛層 101-3B からなる、図 1 及び図 2 に示される基板 101 を形成した。

#### 【0061】

図 3 は、本発明の光起電力素子の基板を製造する堆積膜形成装置の一例を示す

模式的な断面図である。図3に示す堆積膜形成装置301は、送り出し容器302、真空容器311～313、巻き取り容器303がガスゲートを介して結合することによって構成されている。この堆積膜形成装置301には、各形成用真空容器を貫いて帯状の基体101-1がセットされる。帯状の基体101-1は、送り出し容器302に設置されたボビンから巻き出され、巻き取り容器303で別のボビンに巻き取られる。

#### 【0062】

各真空容器311～313には、ターゲットがカソード電極341～343として設置されており、直流電源351～353をカソード電極341～343に印加することによって、基体101-1上に反射層101-2、第一の酸化亜鉛層101-3Aを形成することができるようになっている。また各真空容器311～313には、スパッタガスを導入するためのガス導入管331～333が接続されている。また、各真空容器311～313には、基体と放電空間との接触面積を調整するための、不図示の成膜領域調整板が設けられており、これを調整することによって各真空容器311～313で形成される堆積膜の膜厚を調整することができるようになっている。

#### 【0063】

まず基体101-1を堆積膜形成装置301に設置し、堆積膜形成装置301内を十分に排気した。

#### 【0064】

次に、真空排気系を作動させつつ、ガス導入管331～333からスパッタガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、各真空容器311～313内の圧力を所定の圧力に調整した。形成条件は表1に示す通りである。

#### 【0065】

【表 1】

真空容器 311 の形成条件	原料ガス	Ar:50cm <sup>3</sup> /min(normal)
	基板温度	450℃
	圧力	0.4Pa
	スパッタ電力	2.0KW
真空容器 312 の形成条件	原料ガス	Ar:50cm <sup>3</sup> /min(normal)
	基板温度	300℃
	圧力	0.4Pa
	スパッタ電力	3.0KW
真空容器 313 の形成条件	原料ガス	Ar:50cm <sup>3</sup> /min(normal)
	基板温度	300℃
	圧力	0.4Pa
	スパッタ電力	3.0KW

## 【0066】

各真空容器311～313内の圧力が安定したところで、送り出し容器302から巻き取り容器303の方向に、基体101-1の移動を開始した。基体101-1を移動させながら、各真空容器311～313内の赤外線ランプヒーターを作動させ、基体101-1の成膜面の温度が、表1に示す値になるように調整した。カソード電極341には、純度99.99重量%の銀のターゲットを使用し、カソード電極342、343には純度99.99重量%の酸化亜鉛のターゲットを使用し、各カソード電極341～343に表1に示すスパッタ電力を投入して、基体101-1上に真空容器311で銀による反射層101-2（厚さ800nm）を堆積し、真空容器312、313で第一の酸化亜鉛層101-3A（厚さ300nm）を堆積した。

## 【0067】

次に、第二の酸化亜鉛層101-3Bを図6に示す堆積膜形成装置601を用いて形成した。

## 【0068】

図6は、本発明の光起電力素子の基板を製造する堆積膜形成装置の一例を示す模範的な断面図である。図6に示す堆積膜形成装置601には、送り出しローラー602、形成容器611、水洗容器613、乾燥容器615、巻き取りローラー603から構成されている。この堆積膜形成装置601には、各容器を貫いて帯状の反射層のついた基体101-1がセットされる。帯状の基体101-1は



、送り出しローラー 602 に設置されたボビンから巻き出され、巻き取りローラー 603 で別のボビンに巻き取られる。

#### 【0069】

形成容器 611 内には亜鉛の対向電極 621 が備えられており、この対向電極 621 は不図示の負荷抵抗および電源 631 と接続されている。また不図示のヒーターと熱伝対を用いて、溶液を攪拌させながら温度をモニターし、形成容器 611 内の水溶液の温度調整を行なえるようになっている。また水洗容器 613 で基板 101 表面の水溶液を、不図示の超音波装置を用いながら洗い流し、水洗容器 613 の出口側では純水シャワー 614 により純水洗浄を行ない、乾燥容器 615 では、赤外線ヒーター 616 を用いて基板 101 の表面を乾燥できるようになっている。

#### 【0070】

形成容器 611 内の水溶液を、亜鉛イオン濃度  $0.1 \text{ mol/l}$ 、 $\text{PH}=5.0$ 、水溶液温度  $85^\circ\text{C}$ 、陽極と陰極間に流す電流値を  $8.0 \text{ mA/m}^2$ 、デキストリン濃度  $0.15 \text{ g/l}$ 、フタル酸水素カリウムを加えることによってフタル酸濃度を  $40 \mu\text{mol/l}$  にして、前記反射層 102 及び第一の酸化亜鉛膜 101-3A を有する基体 101-1 の搬送を開始し、第二の酸化亜鉛層 101-3B (厚さ  $2.7 \mu\text{m}$ ) の形成を行なった。巻き取りローラー 603 に巻き取られた基板 101 を、真空ポンプに接続された不図示の乾燥容器に基板を入れ、 $10 \text{ KPa}$  の窒素雰囲気中で雰囲気温度を  $250^\circ\text{C}$  で 5 時間乾燥させ、基板 101 を完成させた (実施例 1-A)。

#### 【0071】

形成した基板 101 の表面状態を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察し、図 7 に示すように、酸化亜鉛膜表面内をサンプリング長を一単位とした格子点で区切り、格子点から形成される最小の三角形で面内を覆い、該三角形の面の傾きの値から、各面の平均傾斜角の値とその分布を、さらに凸部からなる構成物の形状を求めた。サンプリング長は前述したように  $50 \text{ nm}$  である。

#### 【0072】

次に、図 4 に示した堆積膜形成装置 201 を用い、以下の手順で、図 5 に示し

た光起電力素子を形成した。図5は本発明のシリコン系半導体を有する光起電力素子の一例を示す模式的な断面図である。図中、図1と同様の部材には同じ符号を付して説明を省略する。この光起電力素子の半導体層102は、非晶質n型半導体層102-1A、結晶相を含むi型半導体層102-2A、結晶相を含むp型半導体層102-3Aからなっている。

#### 【0073】

図4は、光起電力素子を製造する堆積膜形成装置の一例を示す模式的な断面図である。図4に示す堆積膜形成装置201は、送り出し容器202、半導体形成用真空容器211～216、巻き取り容器203が、ガスゲート221～227を介して結合することによって構成されている。この堆積膜形成装置201には、各容器及び各ガスゲートを貫いて帯状の導電性の基板204がセットされる。帯状の基板204は、送り出し容器202に設置されたボビンから巻き出され、巻き取り容器203で別のボビンに巻き取られる。

#### 【0074】

半導体形成用の真空容器211～216は、それぞれ堆積室を有しており、該放電室内の放電電極241～246に高周波電源251～256から高周波電力を印加することによってグロー放電を生起させ、それによって原料ガスを分解し基板101上に半導体層102を堆積させる。また、各真空容器211～216には、原料ガスや希釈ガスを導入するためのガス導入管231～236が接続されている。

#### 【0075】

図4に示した堆積膜形成装置201の各半導体形成用の真空容器211～216には、各堆積室内での基板101と放電空間との接触面積を調整するための、不図示の成膜領域調整板が設けられており、これを調整することによって各真空容器211～216で形成される各半導体膜の膜厚を調整することができるようになっている。

#### 【0076】

次に、送り出し容器202に、基板101を巻いたボビンを装着し、基板101を搬入側のガスゲート、真空容器211～216、搬出側のガスゲートを介し

、巻き取り容器 203 まで通し、帯状の基板 101 がたるまないように張力調整を行った。そして、送り出し容器 202、半導体成形用の真空容器 211～216、巻き取り容器 203 を不図示の真空ポンプからなる真空排気系により、十分に真空排気した。

#### 【0077】

次に、真空排気系を作動させつつ、半導体形成用真空容器 211～216 へガス導入管 231～236 から原料ガス及び希釈ガスを供給した。

#### 【0078】

また、不図示の各ゲートガス供給管から、各ガスゲートにゲートガスとして  $500\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal) の  $\text{H}_2$  ガスを供給した。この状態で真空排気系の排気能力を調整して、半導体形成用真空容器 211～216 内の圧力を所望の圧力に調整した。形成条件は表 2 に示す通りである。

#### 【0079】

【表 2】

真空容器 211 の 形成条件	原料ガス	$\text{SiH}_4$ : $20\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) $\text{H}_2$ : $100\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) $\text{PH}_3$ ( $\text{H}_2$ で 2% に希釈): $30\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)
	基板温度	$300^\circ\text{C}$
	圧力	100Pa
	高周波	13.56MHz、5mW/cm <sup>3</sup>
真空容器 212～ 215 の形成条件	原料ガス	$\text{SiH}_4$ : $30\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) $\text{SiF}_4$ : $150\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) $\text{H}_2$ : $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)
	基板温度	$300^\circ\text{C}$
	圧力	100Pa
	高周波	60MHz、300mW/cm <sup>3</sup>
真空容器 216 の 形成条件	原料ガス	$\text{SiH}_4$ : $10\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) $\text{H}_2$ : $800\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) $\text{BF}_3$ ( $\text{H}_2$ で 2% に希釈): $100\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)
	基板温度	$200^\circ\text{C}$
	圧力	150Pa
	高周波	13.56MHz、30mW/cm <sup>3</sup>

#### 【0080】

半導体形成用真空容器 211～216 内の圧力が安定したところで、送り出し容器 202 から巻き取り容器 203 の方向に、基板 101 の移動を開始した。

#### 【0081】

次に、真空容器 211～216 内の放電電極 241～246 に高周波電源 251～256 より高周波を導入し、真空容器 211～216 内の堆積室内にグロー放電を生起し、基板 101 上に非晶質 n 型半導体層 102-1A (膜厚 50 nm)、結晶相を含む i 型半導体層 102-2A (膜厚 3.5  $\mu$ m)、結晶相を含む p 型半導体層 (膜厚 10 nm) を形成し光起電力素子を形成し、不図示の連続モジュール化装置を用いて、形成した帯状の光起電力素子を 36 cm×22 cm の太陽電池モジュールに加工した (実施例 1-B)。

#### 【0082】

次に、酸化亜鉛膜を、スパッタ法によってのみ作成し、それ以外は実施例 1 と同様の手順で基板及び太陽電池モジュールを作成した (比較例 1-A、比較例 1-B)。ここで比較例 1-B で作成した酸化亜鉛膜 101-3 の膜厚は、実施例 1-A における第一及び第二の酸化亜鉛膜 101-3A、101-3B の合計の膜厚である 3  $\mu$ m とした。比較例 1-A で作成した基板 101 の表面状態も実施例 1-A と同様の手順で調べた。測定結果を図 10、図 11 に示す。

#### 【0083】

次に、実施例 1-B、比較例 1-B で作成した太陽電池モジュールの光電変換効率をソーラーシミュレーター (AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>) を用いて測定した。その結果、実施例 1-B の太陽電池モジュールの光電変換効率は、比較例 1-B の太陽電池モジュールの光電変換効率の 1.10 倍であった。特に、実施例 1-B の太陽電池モジュールは、短絡電流密度が比較例 1-B の太陽電池モジュールに比べて優れており、入射光の吸収がより効率的に行われたことがわかる。

#### 【0084】

実施例 1-A と比較例 1-A の基板 101 の表面を詳しく観察してみると、実施例 1-A の基板 101 表面は、凸部からなる構成物を複数有し、凸部をもつ構成物はそれぞれ数  $\mu$ m 程度の大きさをもっており、該凸部は、曲面からなる第 1 の面と、概略平面からなる第 2 の面から構成されており、前記基体 101-1 に対する該第 1 の面の平均傾斜角の大きさが 30 度以上 60 度以下の範囲にあり、該第 2 の面の平均傾斜角の大きさが 10 度以上 35 度以下の範囲にあるものが、

該複数の凸部の半分以上を占めていた。ここで、凸部を取り出して透過電子顕微鏡により格子縞を観察したところ、前記概略平面からなる第二の面が(002)面に優先配向していることがわかった。それに対して比較例1-Aの基板101表面は、凸部からなる構成物は実施例1-Aと比べて小さく、傾斜角の分布も小さい範囲であり、凸部の形状も、曲面からなる第1の面と、概略平面からなる第2の面からなる構成を取っていないかった。以上のことから、本発明の基板101及び光起電力素子を含む太陽電池モジュールはすぐれた特長をもつことがわかる。

#### 【0085】

##### (実施例2)

第二の酸化亜鉛膜101-3Bを形成する際の水溶液を、デキストリン濃度を0.01g/l~2.0g/lの範囲から、またフタル酸濃度を5μmol/l~500μmol/lの範囲から、それぞれ適宜選んだ処方によって作成した以外は実施例1と同様に基板101、光起電力素子、太陽電池モジュールを作成した。

#### 【0086】

作成した基板101、光起電力素子、太陽電池モジュールについて、以下の試験を行った。作成した太陽電池モジュールの光電変換効率をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>)を用いて測定した。作成した光起電力素子を基盤目テープ法(切り傷の隙間間隔1mm、ます目の数100)を用いて密着性を調べた。

#### 【0087】

さらに、実使用条件での耐環境性に関する加速試験とすることを目的に、太陽電池モジュールを、温度85℃、湿度85%の暗所に設置し30分保持、その後70分かけて温度-20℃まで下げ30分保持、再び70分かけて温度85℃湿度85%まで戻すサイクルを100回繰り返した後に再度光電変換効率を測定し、温湿度試験による光電変換効率の変化を調べた。

#### 【0088】

また作成した太陽電池モジュールを、長手方向に沿って筒状に変形させて元に

戻す動作を100回繰り返し、その前後の光電変換効率の特性を調べ変形動作による特性の変化を調べた。

#### 【0089】

以上の試験を実施例1のサンプルについても同様に実施し、光電変換効率については実施例1の0.95倍以上、碁盤目テープ法については格子の剥がれの無いこと、温湿度試験については試験の後の光電変換効率が試験の前の変換効率の0.95倍以上、変形試験については試験の後の光電変換効率が試験の前の変換効率の0.95倍以上であるものを合格とし、すべての項目が合格であるものを、初期特性、耐環境性に優れている合格品とした。その結果、デキストリン濃度を0.05 g/l～0.3 g/lの範囲、かつフタル酸濃度を15  $\mu\text{mol/l}$ ～100  $\mu\text{mol/l}$ の範囲にある処方で作成したものが合格品となった。

#### 【0090】

基板101の表面観察の結果と照らし合わせると、これらの合格品の分布は、凸部からなる構成物が有する曲面からなる第1の面と、概略平面からなる第2の面から構成されており、前記基体101-1に対する該第1の面の平均傾斜角の大きさが30度以上60度以下の範囲にあり、該第2の面の平均傾斜角の大きさが10度以上35度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上であるものの分布と一致した。フタル酸の濃度が小さい領域のものは相対的に傾斜角が小さくて初期変換効率に劣るものが多く、フタル酸の濃度の大きい領域のものは、酸化亜鉛膜の凸部からなる構成物が小さく、異常成長している領域も認められ、初期効率及び耐久試験の結果が芳しくなかった。また、デキストリン濃度の小さい領域では、尖状の構成物が多く、傾斜角が60度を越えるものが支配的であるサンプルもあり、初期効率及び耐久試験の結果が芳しくなく、デキストリン濃度の大きい領域では、傾斜角が小さく初期効率の結果が芳しくなかった。

#### 【0091】

(実施例3)

基体101-1をステンレス(SUS430-2D)を用いたことを除いては、実施例2と同様の手順で、基板101、光起電力素子、太陽電池モジュールを作成し、実施例2と同様の試験を行った。

## 【0092】

その結果、デキストリン濃度を  $0.03\text{ g/l} \sim 0.2\text{ g/l}$  の範囲、かつフタル酸濃度を  $10\text{ }\mu\text{mol/l} \sim 80\text{ }\mu\text{mol/l}$  の範囲にある処方で作成したものが合格品となった。ステンレスの基体 101-1 自身の表面形状が異なるため、合格品となったサンプルのデキストリンとフタル酸の濃度範囲は実施例 2 のものとは異なるが、前記基体に対する該第 1 の面の平均傾斜角の大きさが 30 度以上 60 度以下の範囲にあり、該第 2 の面の平均傾斜角の大きさが 10 度以上 35 度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上であるものの分布と、上記試験の合格品の分布が一致する点は、同等であった。

## 【0093】

(実施例 4)

反射層 101-2 と第一の酸化亜鉛層 101-3 A の形成温度を、それぞれ 50℃、150℃とし、第一の酸化亜鉛層 101-3 A の表面形状が、実施例 2 のものと比較して凹凸形状が発達していないものとしたことを除いては、実施例 2 と同様の手順で、基板 101、光起電力素子、太陽電池モジュールを作成し、実施例 2 と同様の試験を行った。

## 【0094】

その結果、デキストリン濃度を  $0.05\text{ g/l} \sim 0.4\text{ g/l}$  の範囲、かつフタル酸濃度を  $30\text{ }\mu\text{mol/l} \sim 200\text{ }\mu\text{mol/l}$  の範囲にある処方で作成したものが合格品となった。ステンレスの基体 101-1 自身の表面形状が異なるため、合格品となったサンプルのデキストリンとフタル酸の濃度範囲は実施例 2 のものとは異なるが、前記基体 101-1 に対する該第 1 の面の平均傾斜角の大きさが 30 度以上 60 度以下の範囲にあり、該第 2 の面の平均傾斜角の大きさが 10 度以上 35 度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上であるものの分布と、上記試験の合格品の分布が一致する点は、同等であった。

## 【0095】

(実施例 5)

第一の酸化亜鉛膜 101-3 A の膜厚を  $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$  の範囲で変化させながら、それ以外の条件は実施例 1 と同様の手順で、基板 101、光起電力

素子、太陽電池モジュールを作成し、実施例 2 と同様の試験を行った。

#### 【0096】

その結果、第一の酸化亜鉛膜 101-3A の膜厚が 20 nm より小さい基板 101 では、凸部からなる構成物の 80% 以上が、基板 101 上に投影したときの投影図の長径が 800 nm 以下であり、太陽電池モジュールの光電変換効率が低くなる傾向であった。光電変換効率の低下は、短絡電流密度の低下に起因していた。また第一の酸化亜鉛膜の 101-3A の膜厚を 1000 nm にしたサンプルに対して、第二の酸化亜鉛膜 101-3B を形成するときの水溶液のフタル酸の濃度を大きくしていきながら基板 101 の作成を行ったところ、フタル酸の濃度が 500  $\mu\text{mol/l}$  を超えた基板 101 では、凸部からなる構成物の 80% 以上が、基板 101 上に投影したときの投影図の長径が 10  $\mu\text{m}$  を越え、これらの基板 101 上の太陽電池モジュールでは、開放電圧の値に低下傾向が見られた。以上のことから、酸化亜鉛の凸部からなる構成物を、前記基体 101-1 上に投影したとき、その投影図の形状の長径が、800 nm 以上 10  $\mu\text{m}$  以下である構成物が、全体の 80% 以上であることが、より好ましいことがわかった。

#### 【0097】

(実施例 6)

実施例 1 と同じ基板 101 を用いて、実施例 1 と同様の手順で、図 12 に示した光起電力素子を形成した。図 12 は本発明のシリコン系半導体を有する光起電力素子の一例を示す模式的な断面図である。図中、図 1 と同様の部材には同じ符号を付して説明を省略する。

#### 【0098】

この光起電力素子の半導体層 102 は、非晶質 n 型半導体層 102-1A、結晶相を含む i 型半導体層 102-2A、結晶相を含む p 型半導体層 102-3A (以上がボトムセルの構成要素)、非晶質 n 型半導体層 102-4、結晶相を含む i 型半導体層 102-5、結晶相を含む p 型半導体層 102-6 (以上がミドルセルの構成要素)、非晶質 n 型半導体層 102-7、非晶質 i 型半導体層 102-8、結晶相を含む p 型半導体層 102-9 (以上がトップセルの構成要素)、からなっている、いわゆるトリプル型の光起電力素子である。



## 【0099】

実施例1と同様の手順で、基板101上に非晶質n型半導体層（膜厚50nm）、結晶相を含むi型半導体層（膜厚3.5 $\mu$ m）、結晶相を含むp型半導体層（膜厚10nm）からなるボトムセルを作成し、一旦堆積膜形成装置201から取り出したあと、引き続いて堆積膜形成装置201にセットし、ボトムセル上に非晶質n型半導体層（膜厚50nm）、結晶相を含むi型半導体層（膜厚2.0 $\mu$ m）、結晶相を含むp型半導体層（膜厚10nm）からなるミドルセルを作成し、さらにミドルセル上に非晶質n型半導体層（膜厚50nm）、非晶質i型半導体層（膜厚0.2 $\mu$ m）、結晶相を含むp型半導体層（膜厚10nm）からなるトップセルを形成し、トリプルセルを完成させた。ボトムセルとミドルセルの形成条件は、膜厚のみ調整した以外は表2と同じ条件で行い、トップセルの形成は、表3に示す条件で行なった。

## 【0100】

次に、実施例1と同様に太陽電池モジュールを作成して、光電変換効率を測定したところ、実施例1の太陽電池モジュールと比較してより多くの光を半導体層で吸収することが可能になり、より高い変換効率を得ることができた。また、耐久試験の結果も優れていた。以上のことから、本発明の基板101及び光起電力素子は、すぐれた特長をもつことがわかる。特に複数の光起電力素子を積層した構成のように、より多くの光を吸収することのできる素子構成をもつ光起電力素子においては、特に優れた特長をもつことがわかる。

## 【0101】

【表 3】

真空容器 211 の 形成条件	原料ガス	SiH <sub>4</sub> :20cm <sup>3</sup> /min(normal) H <sub>2</sub> :100cm <sup>3</sup> /min(normal) PH <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> で 2%に希釈):30cm <sup>3</sup> /min(normal)
	基板温度	300℃
	圧力	100Pa
	高周波	13.56MHz、5mW/cm <sup>2</sup>
真空容器 212～ 215 の形成条件	原料ガス	SiH <sub>4</sub> :50cm <sup>3</sup> /min(normal) H <sub>2</sub> :250cm <sup>3</sup> /min(normal)
	基板温度	300℃
	圧力	100Pa
	高周波	60MHz、50mW/cm <sup>2</sup>
真空容器 216 の 形成条件	原料ガス	SiH <sub>4</sub> :10cm <sup>3</sup> /min(normal) H <sub>2</sub> :800cm <sup>3</sup> /min(normal) BF <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> で 2%に希釈):100cm <sup>3</sup> /min(normal)
	基板温度	200℃
	圧力	150Pa
	高周波	13.56MHz、30mW/cm <sup>2</sup>

## 【0102】

## 【発明の効果】

以上のように、基体上に形成された酸化亜鉛膜であって、該酸化亜鉛膜は表面に第1の面と第2の面が1の曲線で接する構成を有する凸部からなる構成物を複数有し、該構成物が有する該第1の面の傾斜角の大きさが30度以上60度以下の範囲にあり、該第2の面の傾斜角の大きさが10度以上35度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上であることを特徴とする酸化亜鉛膜は、従来知られていた凹凸構造よりも光閉じ込め効果に優れた形状であり、基板形成後の後工程での基板の変形、切断などを行ったときにさらなる高い耐久性をもち、及び実使用条件下での耐環境性が高いことを見出した。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係る光起電力素子の一例を示す模式的な断面図である。

## 【図2】

図1に示される基板部分の一例を示す模式的な拡大断面図である。

## 【図3】

実施例及び比較例で基板の形成に用いた堆積膜形成装置の模式的な断面図であ

る。

【図 4】

実施例及び比較例で光起電力素子の製造に用いた堆積膜形成装置の模式的な断面図である。

【図 5】

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 で形成した光起電力素子の模式的な断面図である。

【図 6】

実施例及び比較例で基板の形成に用いた堆積膜形成装置の模式的な断面図である。

【図 7】

面内傾斜角分布を求める手順の説明図である。

【図 8】

実施例 1 - A における原子間力顕微鏡 (A F M) 画像である。

【図 9】

実施例 1 - A で求めた傾斜角面内分布を示す画像である。

【図 10】

比較例 1 - A における原子間力顕微鏡 (A F M) 画像である。

【図 11】

比較例 1 - A で求めた傾斜角面内分布を示す画像である。

【図 12】

実施例 6 で形成した光起電力素子の模式的な断面図である。

【符号の説明】

101：基板

101-1：基体

101-2：反射層

101-3：酸化亜鉛膜

101-3A：第一の酸化亜鉛膜

101-3B：第二の酸化亜鉛膜

102-1：n型半導体層

1 0 2 - 1 A、1 0 2 - 4、1 0 2 - 7：非晶質 n 型半導体層  
1 0 2 - 2：i 型半導体層  
1 0 2 - 2 A、1 0 2 - 5：結晶相を含む i 型半導体層  
1 0 2 - 8：非晶質 i 型半導体層  
1 0 2 - 3：p 型半導体層  
1 0 2 - 3 A、1 0 2 - 6、1 0 2 - 9：結晶相を含む p 型半導体層  
1 0 3：透明導電層  
1 0 4：集電電極  
3 0 1：堆積膜形成装置  
3 0 2：送り出し容器  
3 0 3：巻き取り容器  
3 1 1～3 1 3：真空容器  
3 3 1～3 3 3：ガス導入管  
3 4 1～3 4 3：カソード電極  
3 5 1～3 5 3：直流電源  
2 0 1：堆積膜形成装置  
2 0 2：送り出し容器  
2 0 3：巻き取り容器  
2 1 1～2 1 6：真空容器  
2 2 1～2 2 7：ガスゲート  
2 3 1～2 3 6：ガス導入管  
2 4 1～2 4 6：放電電極  
2 5 1～2 5 6：高周波電源  
6 0 1：堆積膜形成装置  
6 0 2：送り出しローラー  
6 0 3：巻き取りローラー  
6 1 1：形成容器  
6 1 3：水洗容器  
6 1 4：純水シャワー

6 1 5 : 乾燥容器

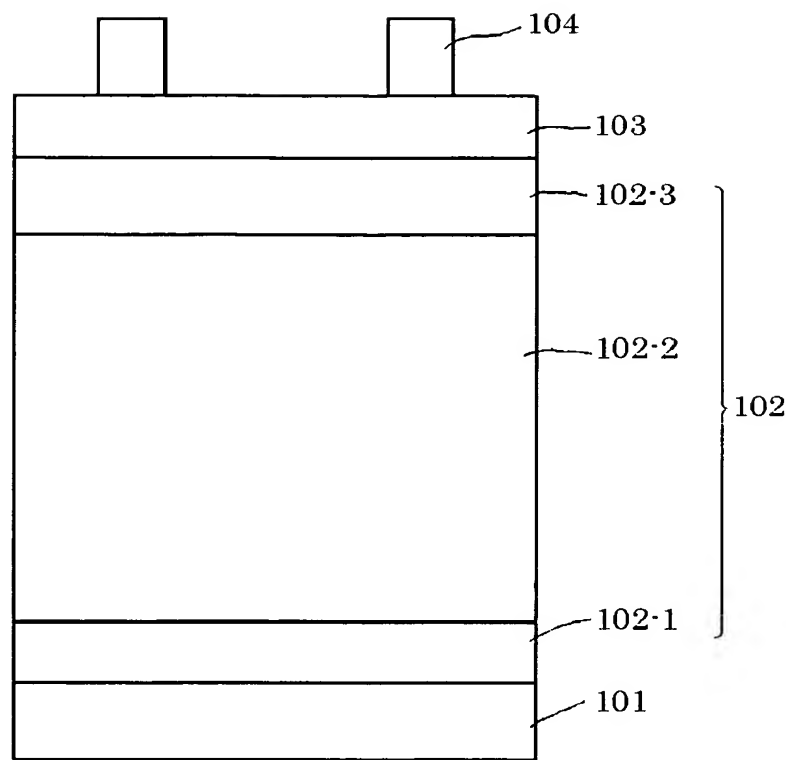
6 1 6 : 赤外線ヒーター

6 2 1 : 対向電極

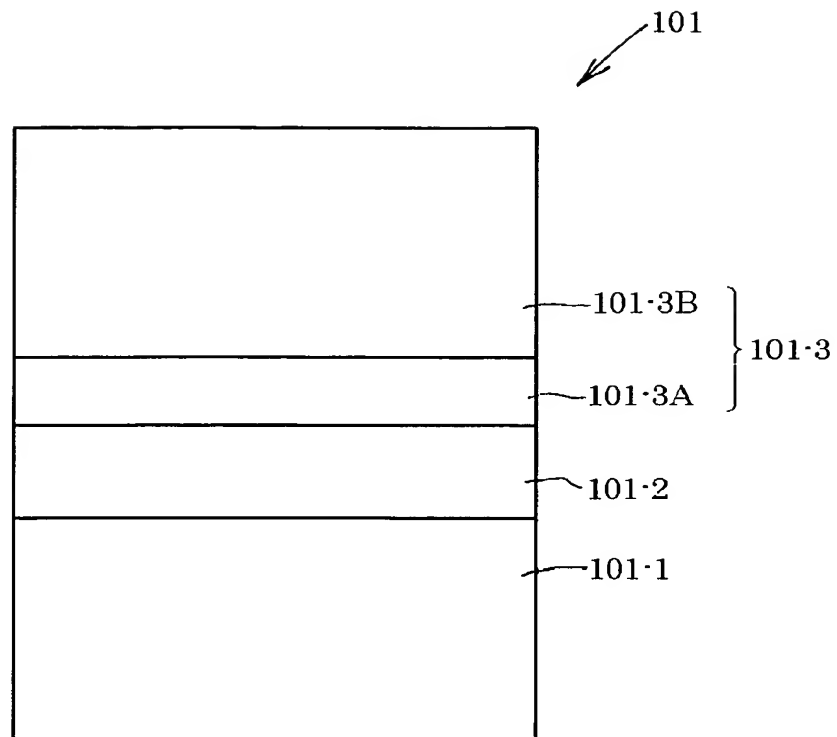
6 3 1 : 電源

【書類名】 図面

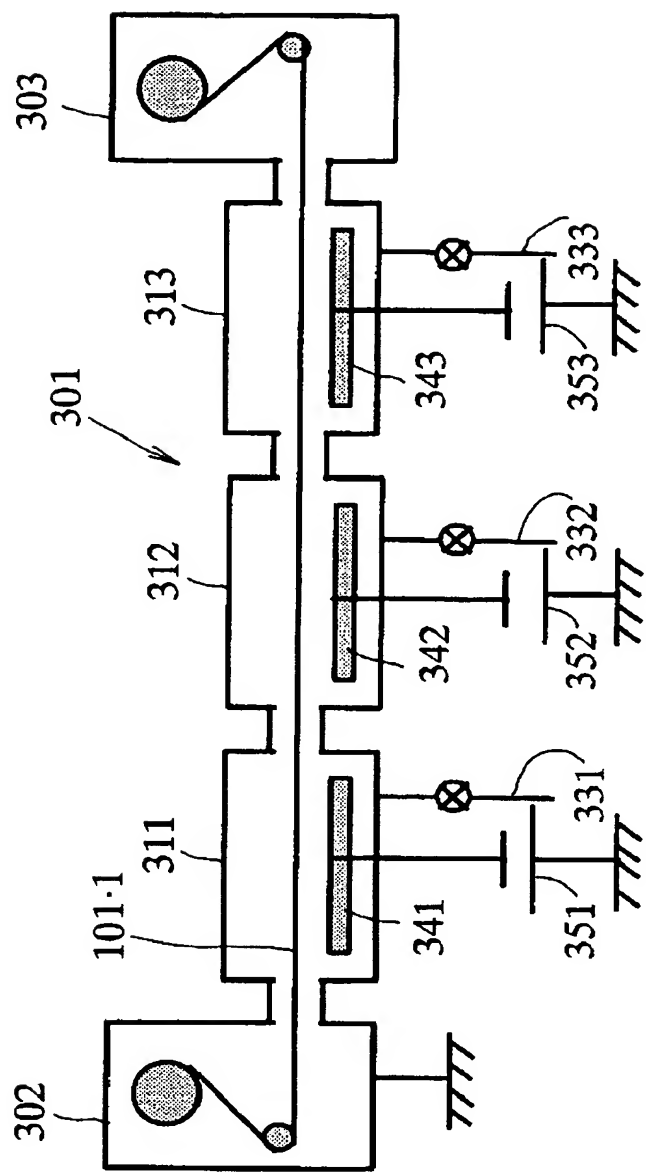
【図 1】



【図 2】

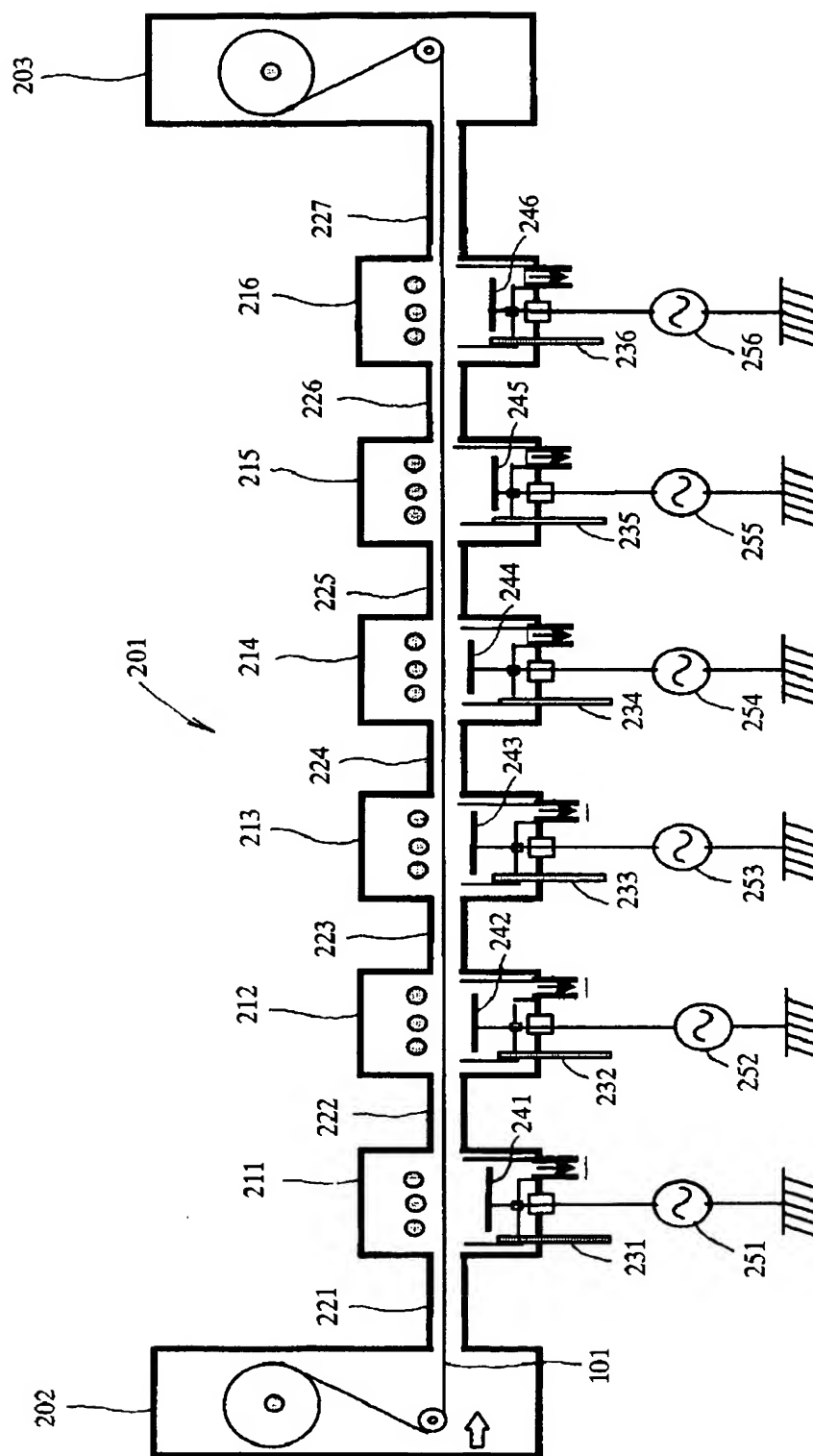


【図 3】

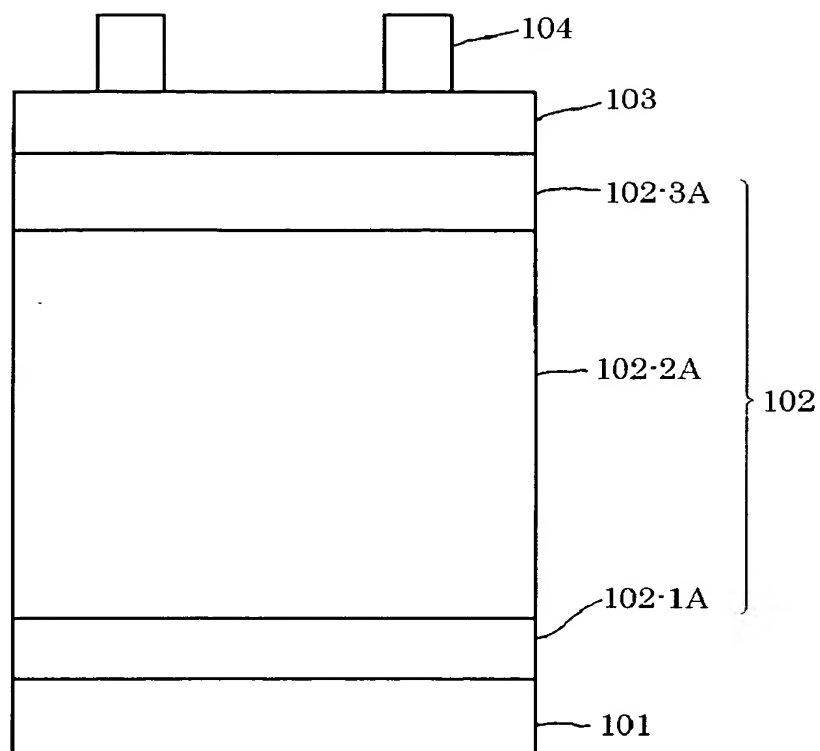




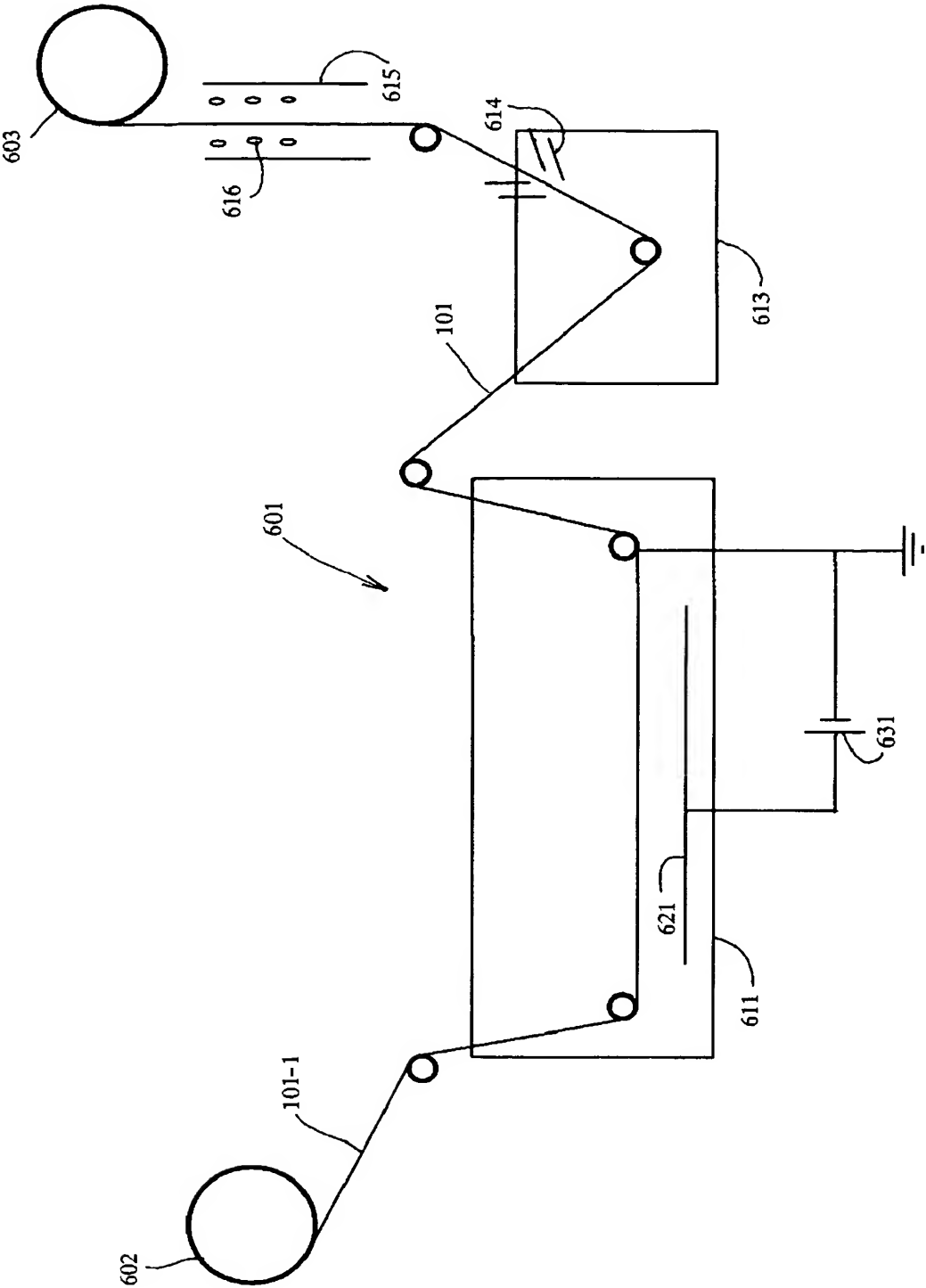
【図 4】



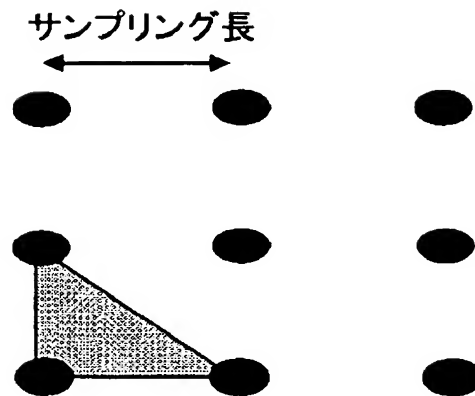
【図 5】



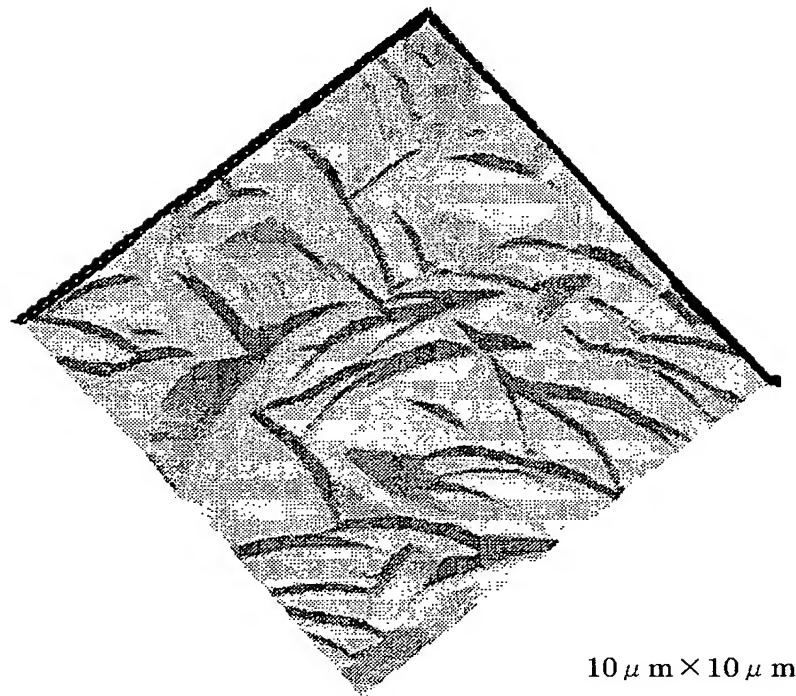
【図 6】



【図 7】

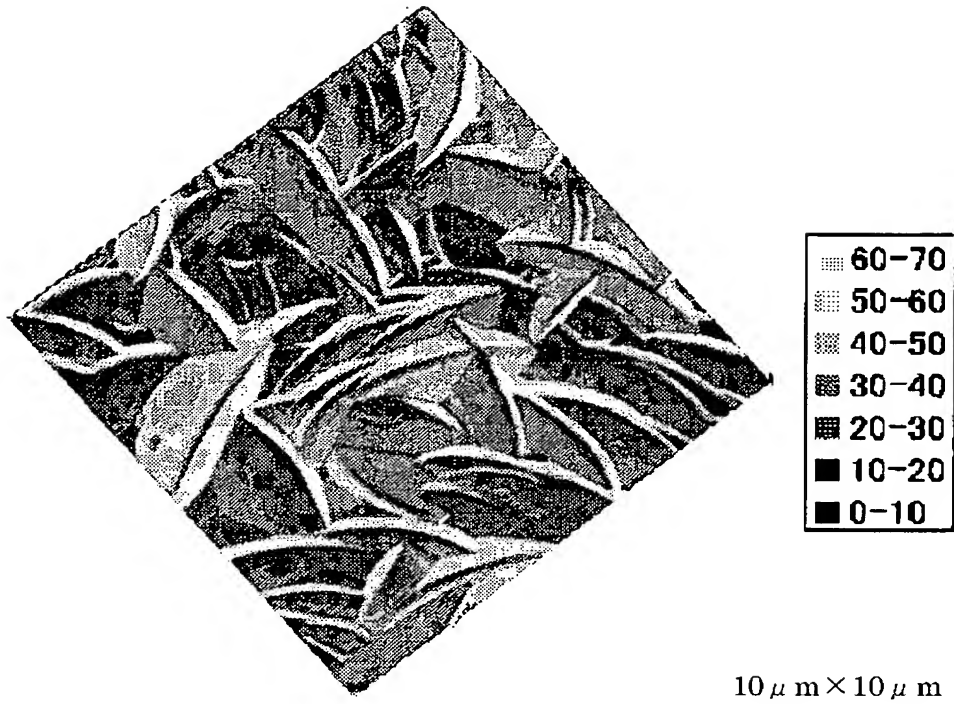


【図 8】

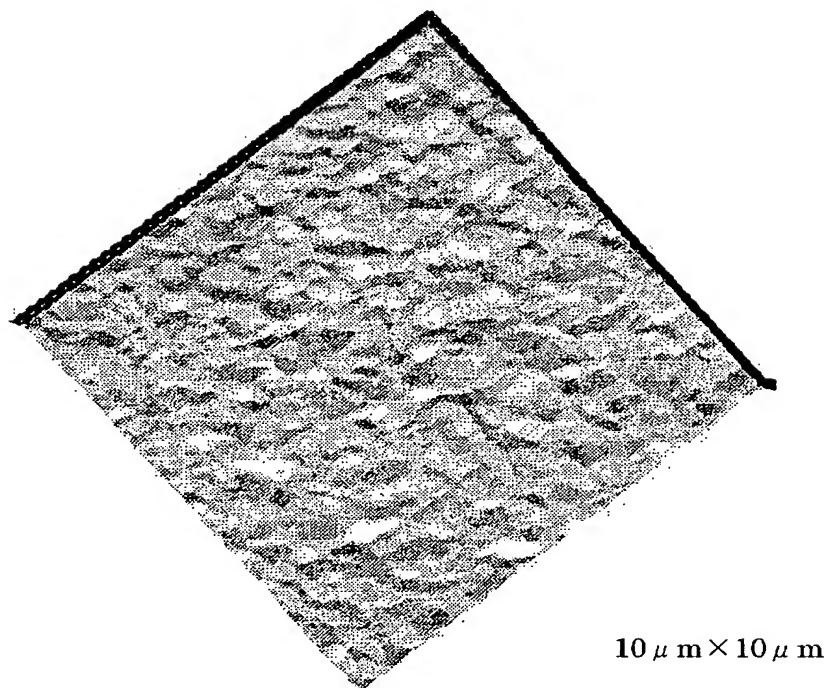


$10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$

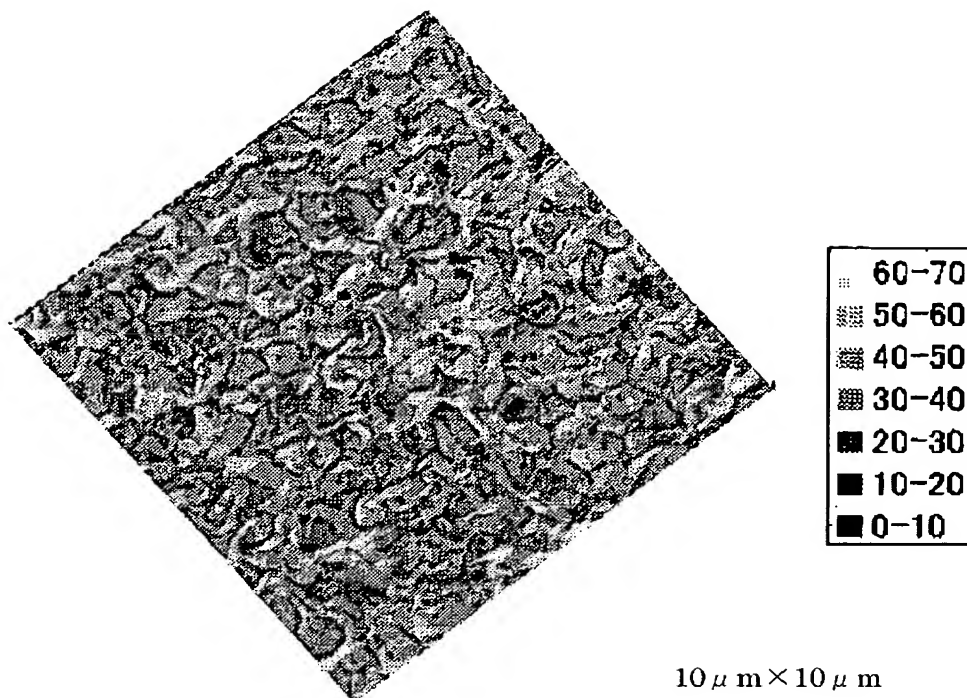
【図 9】



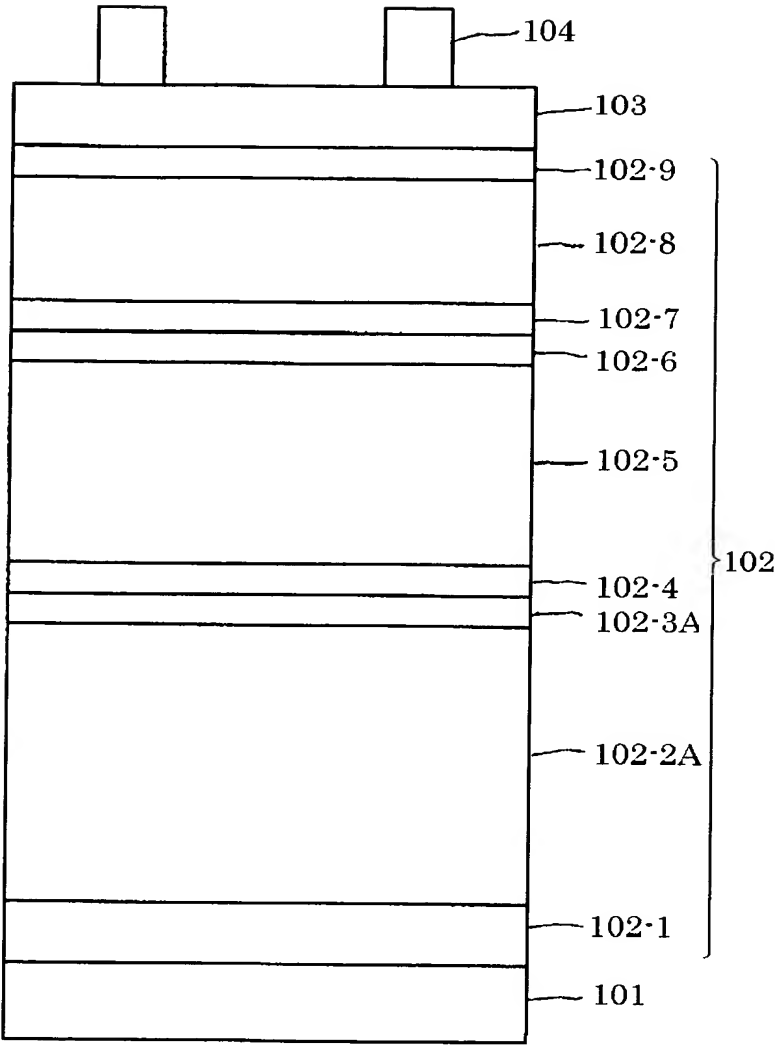
【図 10】



【図 11】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光起電力素子における光閉じ込め層として用いられる酸化亜鉛膜の特性及び耐久性を向上させると共に、安価に形成できるようにする。

【解決手段】 表面に 1 の面と 2 の面が 1 の曲線で接する構成を有する凸部からなる構成物を複数有し、該構成物が有する該 1 の面の傾斜角の大きさが 30 度以上 60 度以下の範囲にあり、該 2 の面の傾斜角の大きさが 10 度以上 35 度以下の範囲にあるものが、該複数の構成物の半数以上である酸化亜鉛膜とする。

【選択図】 図 9



## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-084778  
受付番号 50300490885  
書類名 特許願  
担当官 第五担当上席 0094  
作成日 平成15年 3月31日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001007  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】 100096828  
【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル  
229号室  
【氏名又は名称】 渡辺 敬介

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110870  
【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル  
229号室  
【氏名又は名称】 山口 芳広

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 7 7 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社